D. Berlin 1932.

H. Höppe.

Die Strahlung glühender Oxyde und Oxydgemische im sichtbaren Spektralgebiet

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin

von

Herbert Hoppe
aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Juli 1932

Tag der Promotion: 1. März 1933

1 9 3 2

Johann Ambrosius Barth in Leipzig

147

Referenten:

Professor Dr. Franz Skaupy
Professor Dr. Artur Wehnelt



Sonderdruck aus „Annalen der Physik“
5. Folge, Band 15, Heft 6. 1932

Printed in Germany

DRUCK VON METZGER & WITTIG IN LEIPZIG 321

A. Einleitung

In einer Arbeit von G. Liebmann[1]) ist für chemisch einheitliche Oxyde eine Methode zur Messung ihrer Temperatur ausgebildet und auf einzelne Oxyde angewandt worden. Die vorliegende Untersuchung hatte das Ziel, auch binäre Mischungen von Oxyden, z. B. diejenigen, die den Auerstrumpf bildet, näher zu betrachten; insbesondere wurden solche Oxydgemische studiert, bei denen ein ungefärbtes, d. i. ein im Sichtbaren wenig strahlendes Oxyd, mit einem im Sichtbaren stark strahlenden gemischt ist. Zunächst wurden noch mehrere für das Problem interessante reine Oxyde durchgemessen: Zirkonoxyd (ZrO_2), Zinnoxyd (SnO_2), Neodymoxyd (Nd_2O_3), Ceroxyd (CeO_2), um einen erweiterten Überblick über das Gebiet der reinen Oxyde zu gewinnen. Daran schlossen sich Untersuchungen über Oxydgemische, die z. T. wie die Auermasse für die Beleuchtungstechnik bereits wichtig sind, z. T. für deren künftige Entwicklung von Bedeutung sein können. Dabei wurde wieder der Einfluß der Korngröße besonders beachtet. Den Schluß der Untersuchungen bildeten Messungen an durchsichtigen Einkristallen (weißer Saphir, Rubin), hauptsächlich zu dem Zweck, um festzustellen, ob die „Fleckmethode" zur Temperaturmessung auch an durchsichtigen Körpern, für die sie ja s. Z. zuerst von F. Skaupy[2]) vorgeschlagen wurde, brauchbar ist.

Was die geschichtliche Entwicklung anbetrifft, so erübrigt es sich, hier auf Einzelheiten einzugehen, da, abgesehen von den Liebmannschen Untersuchungen, die erst in allerneuester Zeit angestellt wurden, die bisher erschienenen Arbeiten über Strahlungsmessungen in dem Artikel von F. Schröter[3]) sowie

1) G. Liebmann, Ztschr. f. Phys. **63**. S. 404. 1930.
2) F. Skaupy, Ztschr. f. Phys. **12**. S. 177. 1922.
3) F. Schröter, Selektive Temperaturstrahlung, Handbuch der phys. Optik (Hrsg. Gehrke) **2**. S. 857—906. 1928.

in dem von Lax und Pirani[1]) übersichtlich zusammengestellt sind.

B. Die Herstellung und Analyse der Präparate

a) Die Aluminium–Chromoxyd-Mischungen. Wie in der Arbeit von G. Liebmann[2]), wurden die zu messenden Oxyde und Oxydmischungen auf der Oberfläche eines Nernststiftes aufgetragen und wie dort ihre Temperatur und Strahlung bestimmt. Dagegen bedurfte es für die Herstellung der Oxydmischungen und für ihre Analyse (nach Sonderung in verschiedene Korngrößen) besonderer Methoden, die im folgenden beschrieben werden sollen.

Es liegt der Gedanke nahe, die beiden Ausgangsoxyde z. B. Al_2O_3 und Cr_2O_3, in einem vorher festgesetzten Verhältnis zu vermengen (etwa in der Reibschale) und aus diesem Mischprodukt die Präparate herzustellen. Da aber diese rein mechanische Art im allgemeinen keine genügend gleichmäßige Vermischung der Einzelbestandteile gewährleistet, wurden die beiden zu mischenden Substanzen aus einer gemeinsamen Lösung ausgefällt. Zu diesem Zweck wurden sehr verdünnte Lösungen der Nitrate der zu untersuchenden Oxyde in vorher berechnetem Verhältnis gemischt und zur gleichzeitigen Ausfällung der Hydroxyde in überschüssigen, verdünnten Ammoniak gegossen. Da sich die hierbei entstehenden Hydroxyde in Ammoniumnitrat nicht lösen, können sie leicht abfiltriert und verglüht werden. Man erhält so schließlich eine reine und gleichmäßige Mischung der Oxyde. Das gewünschte Mischungsverhältnis kann dadurch leicht erhalten werden, daß man den Oxydgehalt der Ausgangslösungen durch Eindampfen bestimmter Volumina und Wägen des Glührückstandes bestimmt.

Die Herstellung der einzelnen Korngrößen und ihre Bestimmung war dieselbe, die von G. Liebmann[2]) angegeben wurde. Bei den reinen Oxyden konnten alle auf diese Weise hergestellten Korngrößen ohne weiteres für die Präparate verwandt werden; bei den Oxydmischungen zunächst nur die Korngrößen I (2—4 μ) und II (1—2 μ). Für die Korngröße III ($^1/_2$—1 μ) mußte jedoch erst der Nachweis erbracht werden, daß sich durch das Aufschlämmen die Zusammensetzung der Fraktionen nicht geändert hatte. Um nun eine etwaige Änderung des Prozentgehaltes nachzuweisen, wurde die Substanz,

---

1) E. Lax u. M. Pirani, Temperaturstrahlung fester Körper, Handbuch d. Phys. (Hrsg. Geiger u. Scheel) 21. S. 190–272. 1929.

2) G. Liebmann, a. a. O.

aus der die Präparate der Korngröße III hergestellt wurden, einer quantitativen Analyse unterworfen.

Das zu untersuchende Aluminium–Chromoxydgemisch der Korngröße III wurde zunächst mit Kalium–Natriumcarbonat im Porzellantiegel aufgeschlossen, wobei sich das Chromoxyd in Chromat verwandelte. Die so erhaltene Substanz wurde in destilliertem Wasser gelöst und mit Salzsäure und Jodkalium versetzt. Nachdem mit einer N/100-Thiosulfatlösung titriert[1]) worden war, konnte man nun leicht den Chromoxyd-Prozentsatz der Al_2O_3–Cr_2O_3-Mischung berechnen.[2])

Das Gemisch der Korngröße III, das der eben beschriebenen Analyse unterworfen wurde, bestand aus 99,2 $^0/_0$ Aluminiumoxyd und 0,8 $^0/_0$ Chromoxyd. Es ergab sich ein Chromoxydgehalt von 0,74 $^0/_0$, also keine wesentliche Änderung des Prozentsatzes im Verhältnis zur Ausgangssubstanz. Man durfte mithin annehmen, daß die 0,8 $^0/_0$igen Aluminium–Chromoxydgemische von den drei verschiedenen Korngrößen I, II, III alle denselben Chromgehalt besitzen. Die im Verhältnis zur Korngröße I und II veränderte Strahlung der Korngröße III kann also nur durch die verschiedenen Korngrößen bedingt sein.

b) *Die Thor–Ceroxydmischungen.* Die Herstellung der ThO_2–CeO_2-Mischungen war dieselbe, wie die eben beschriebene. Nur mußte hier von einer Untersuchung der Strahlungseigenschaften in Abhängigkeit von der Korngröße in dem bisherigen Sinne abgesehen werden. Mehrere Versuche, die gewünschten feinen Korngrößen herzustellen, schlugen fehl. Selbst durch sehr langes Pulvern in der Achatreibschale erhielt man kaum kleinere Körner als 2 μ wegen anscheinend zu großer Härte der Kristalle. Ebenso führte das oben geschilderte Aufschlämmen mit destilliertem Wasser zu keinem brauchbaren Resultat, weil schon nach kurzzeitigem Stehen der Suspension fast die ganze Substanz ausgefallen war. Der Grund, daß diese letztgenannte Methode hier fehlschlug, mag wohl darin zu suchen sein, daß die spezifischen Gewichte von Thoroxyd ($s = 9,9$) und von Ceroxyd ($s = 7,7$) erheblich größer sind als die von Aluminiumoxyd ($s = 3,8$) und Chromoxyd ($s = 5,0$), (so daß die Teilchen in der Flüssigkeit zu schnell herabsinken),

---

1) Da bei dem Aufschluß des Oxydgemisches etwas Glasur des Porzellantiegels in den Schmelzfluß übergegangen war und eine weiße, die Titration störende Trübung hervorrief, wurde diese durch vorheriges Filtrieren beseitigt. Im übrigen standen diese Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit denen, wo der Aufschluß in einem Platintiegel gemacht wurde.

2) Genaueres hierüber ist aus „Treadwell, Quantitative Analyse“, S. 425 u. f. zu ersehen.

und daß vielleicht gar nicht genügend kleine Körner vorhanden waren. Um bei den Thor–Ceroxydmischungen überhaupt Strahlungmessungen bei verschiedenen Korngrößen ausführen zu können, mußte man sich auf größere Kristallgrößen beschränken. Die 95 % Thoroxyd–5 % Ceroxydmischung wurde daraufhin näher studiert. Durch kurzzeitiges Pulvern in der Porzellanreibschale konnte man erreichen, daß die Korngröße einmal 5—10 μ und einandermal 8—20 μ im Mittel betrug. Bei den Mischungen, deren Strahlung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung untersucht wurde, betrug die Korngröße durchschnittlich 1—3 μ.

c) *Die Magnesium–Zinkoxydmischungen.* Die Herstellung der Magnesium–Zinkoxydmischungen war indessen einfacher als die, welche bei den Aluminium–Chrom- und Thor–Ceroxydmischungen zur Anwendung kam. Da $Mg(OH)_2$ durch Ammoniak nicht vollständig ausgefällt wird, mußten die Mischungen durch Eindampfen und Verglühen der vermengten Nitratlösungen hergestellt werden.

C. Messungen an reinen Oxyden

Die Messungen des Emissionsvermögens im Roten sowie die Bestimmung der wahren Temperatur wurden nach der „Fleckmethode" ausgeführt, die G. Liebmann[1]) bei seinen Untersuchungen benutzte. Da die individuelle Herstellung der Flecke aus Nernstmasse beachtet werden zu müssen scheint, wurde der Temperaturabfall innerhalb der Flecke neu bestimmt. Es ergab sich für die Abhängigkeit der Oberflächentemperatur von der der Unterlage eine der Liebmannschen ähnliche Kurve.[2]) Nun wurden mehrere Flecke aus Nernstmasse auf die Oberfläche der Präparate aufgetragen und ihre schwarzen Temperaturen sowie die ihrer Umgebung pyrometrisch im Roten festgestellt. Aus den beiden schwarzen Temperaturen kann man dann für die betreffende Wellenlänge das Emissionsvermögen nach der Formel: $A_\lambda = E_{\lambda\, T_s} : E_{\lambda\, T_w}$ berechnen, worin $E_{\lambda\, T}$ die von einem schwarzen Körper der Temperatur T bei der Wellenlänge λ emittierte Energie (auf entsprechende Einheiten bezogen) bedeutet. Das Pyrometer wurde in gewissen Zeitabständen mit einer nur für Eich-

---

1) Ausführliche Beschreibung vgl. G. Liebmann. a. a. O.

2) Hiernach ausgeführte Strahlungsmessungen an bereits von G. Liebmann untersuchten Oxyden stimmten mit den dort erhaltenen Resultaten überein.

zwecke dienenden Bandlampe verglichen, die mit einem von der Reichsanstalt neu geeichten Siemens-Mikropyrometer übereinstimmte.

Die Messungen wurden stets an verschiedenen Präparaten mit mehreren Meßflecken ausgeführt. Trotz der Mittelwertbildung aus verschiedenen Einstellungen war die Streuung der Meßpunkte immerhin noch so groß, daß die Kurven, die die Abhängigkeit des Emissionsvermögens im Roten von der Temperatur darstellen, als Gerade durchgezogen wurden. Alle Werte für A_λ beziehen sich auf Emission senkrecht zur Oberfläche.

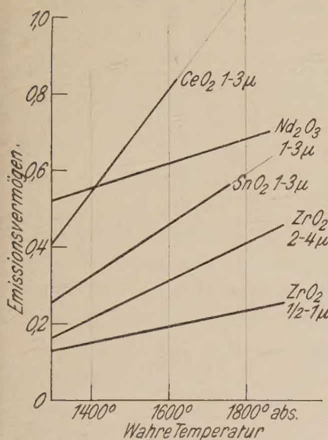


Fig. 1. Das Emissionsvermögen einiger Oxyde in Abhängigkeit von der Temperatur und Korngröße für $\lambda = 0{,}665\,\mu$

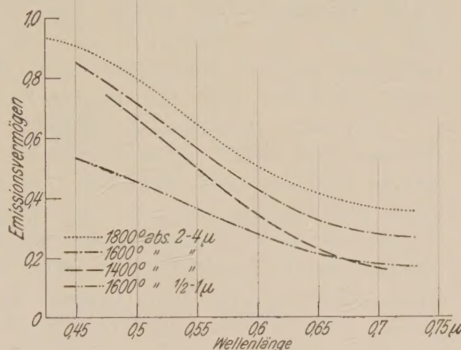


Fig. 2. Die spektrale Verteilung des Emissionsvermögens von Zirkonoxyd bei verschiedenen Korngrößen

Soweit irgend möglich, wurden alle Rechnungen[1]) graphisch nach der Methode der logarithmischen Isochromaten ausgeführt. Die Werte der benutzten Konstanten des Planckschen Strahlungsgesetzes waren $c_1 = 5{,}88\ 10^{-13}$ Watt cm² und $c_2 = 1{,}432$ cm Grad. Es sei hier noch ein Fehler erwähnt, der bei der Herstellung der Oxydmischungen entsteht, und der etwa 3 % betragen würde.

Es wurden zunächst noch einige reine Oxyde durchgemessen, die von Liebmann nicht untersucht sind, wie Zirkonoxyd (ZrO_2), Zinnoxyd (SnO_2). Sodann interessierten neben den weißen Oxyden auch solche, die als Färbungsmittel

1) Ausführliche Diskussion der Rechnungen und Fehler vgl. G. Liebmann, a. a. O.

bekannt sind, und von denen man annehmen konnte, daß sie im Sichtbaren stark ausgeprägte Banden besitzen würden, wie Ceroxyd (CeO_2), Neodymoxyd (Nd_2O_3).

Es sei hierbei erwähnt, daß sich die einzelnen Oxyde und ebenso die Oxydmischungen beim Erhitzen verschiedenartig verhielten. Von den drei reinen Oxyden ZrO_2, SnO_2 und ZnO, die im kalten Zustand weiß aussahen, zeigten die SnO_2- und ZnO-Präparate beim Erhitzen eine Gelbfärbung, die mit steigender Temperatur intensiver wurde, während bei den ZrO_2-Präparaten keine Farbänderung zu beobachten war. Die Gelbfärbung trat bei Zinkoxyd stärker hervor als bei Zinnoxyd. Ferner wiesen die ZnO-Präparate schon bei niedrigen Temperaturen starke (rot leuchtende) Risse auf (die sich gegen das gelblich leuchtende Oxyd stark abhoben), so daß keine exakten Messungen daran ausgeführt werden konnten; beim Abkühlen trat die entgegengesetzte Farbänderung auf.

Als sehr unbeständig erwiesen sich die Nd_2O_3-Präparate, die aus dem violett aussehenden Neodymoxydpulver hergestellt waren, und die nach dem Erhitzen bräunlich aussahen. Während alle übrigen Oxyde und Oxydgemische durch das Erhitzen auf hohe Temperaturen zu einem festen, lagerfähigen Körper zusammengesintert waren, zerfielen die Nd_2O_3-Präparate nach kurzer Zeit wieder in das violette Ausgangspulver. Es wurden ebenfalls Präparate hergestellt aus Kupferoxyd (CuO), Kobaltoxyd (CoO) und Praseodymoxyd (Pr_2O_3), die aber wegen der auch schon bei niedrigen Temperaturen auftretenden starken Rißbildung keine brauchbaren Resultate lieferten.

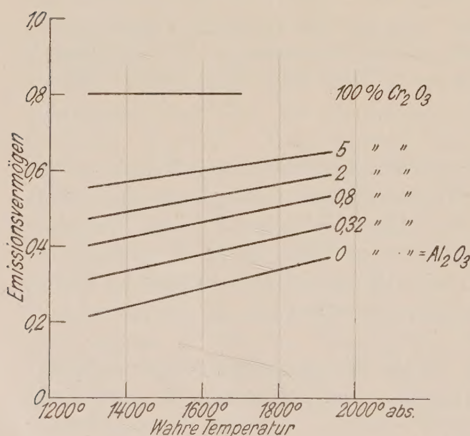


Fig. 3. Das Emissionsvermögen der Al_2O_3–Cr_2O_3-Mischungen in Abhängigkeit von der Temperatur und Zusammensetzung ($\lambda = 0{,}665\ \mu$)

D. Messungen an Oxydgemischen

a) *Aluminium—Chromoxyd.* Die auf die oben beschriebene Art hergestellten Aluminium–Chromoxydmischungen waren je nach dem Chromgehalt mehr oder weniger grün gefärbt.

Nach dem Erhitzen auf dem Nernststift (erst bei ziemlich hohen Temperaturen: etwa 1600° abs.) hatte sich das Grün in Rosa verwandelt, das bei größeren Chromzusätzen intensiver

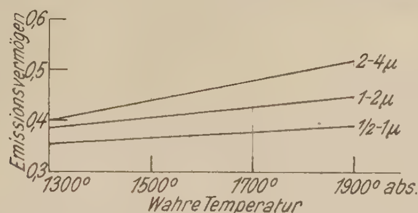


Fig. 4. Das Emissionsvermögen der 99,2 % Al_2O_3 + 0,8 % Cr_2O_3-Mischung in Abhängigkeit von der Temperatur und Korngröße für $\lambda = 0{,}665\ \mu$

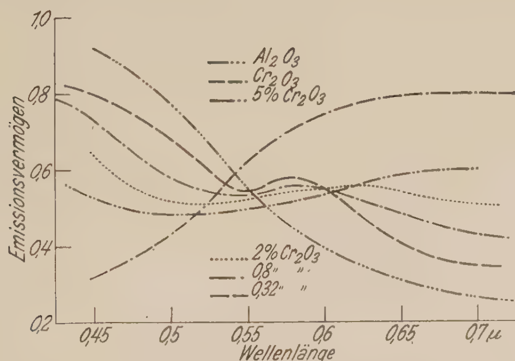


Fig. 5. Die spektrale Verteilung des Emissionsvermögens der Al_2O_3–Cr_2O_3-Mischungen bei 1600° abs.

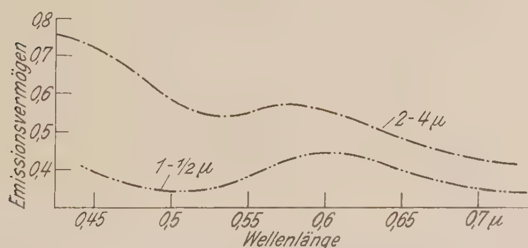


Fig. 6. Die spektrale Verteilung des Emissionsvermögens der 92,2 % Al_2O_3 + 0,8 % Cr_2O_3-Mischung bei verschiedenen Korngrößen

war als bei geringeren. Die Korngrößenbestimmung ergab vor und nach dem Erhitzen auf dem Nernststift bei allen Aluminium–Chromoxydmischungen dieselben Werte: nämlich 2—4 μ.

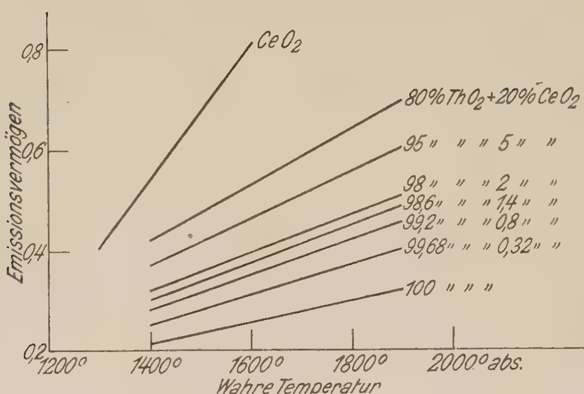


Fig. 7. Das Emissionsvermögen der ThO_2–CeO_2-Mischungen in Abhängigkeit von der Temperatur und Zusammensetzung für $\lambda = 0,665\ \mu$

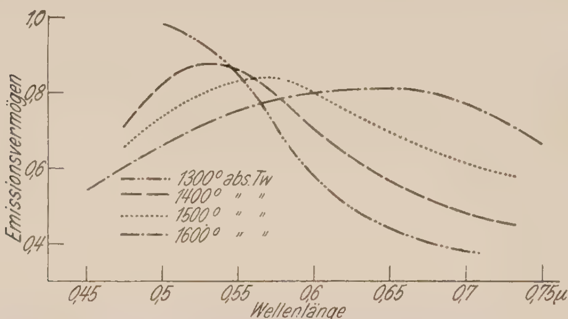


Fig. 8. Die spektrale Verteilung des Emissionsvermögens von Ceroxyd

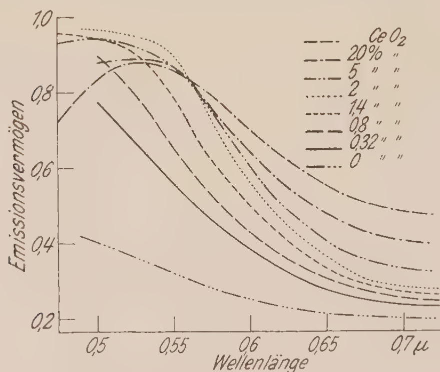


Fig. 9. Die spektrale Verteilung des Emissionsvermögens der ThO_2–CeO_2-Mischungen bei 1400° abs.

b) *Thor–Ceroxyd.* Die Präparate der ThO_2–CeO_2-Mischungen sahen weiß aus, mit Ausnahme derjenigen, die einen Cer-Prozentsatz von 20 % enthielten; diese hatten eine schwache

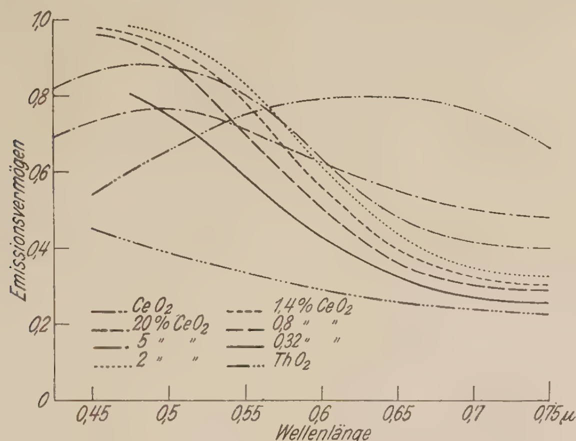


Fig. 10. **Die spektrale Verteilung des Emissionsvermögens der ThO_2–CeO_2-Mischungen bei 1600° abs.**

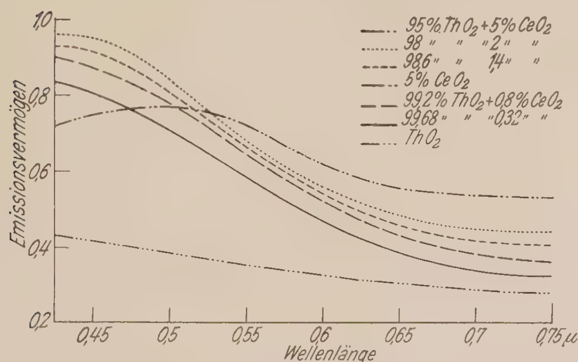


Fig. 11. **Die spektrale Verteilung des Emissionsvermögens der ThO_2–CeO_2-Mischungen bei 1800° abs.**

gelbliche Färbung. Die Präparate aus reinem Ceroxyd zeigten die bekannte gelbe Farbe. Beim Erhitzen ging bei allen ThO_2–CeO_2-Mischungen sowie bei reinem Ceroxyd das Weiße bzw. Gelbliche im kalten Zustand vor der Glut in Gelbbraun und Rotbraun über. Der entgegengesetzte Farbwechsel trat beim Abkühlen ein, so daß die Präparate die ursprünglichen

Farben wieder annahmen. Bei geringeren Cer-Zusätzen war die Erscheinung schwächer als bei höheren, aber trotzdem immer noch sehr gut erkennbar. Im übrigen sind derartige Vorgänge schon von früheren Beobachtern festgestellt worden. Ich möchte noch erwähnen, daß die Thor–Cer-Präparate wenig zur Rißbildung neigten, im Gegensatz zu den Aluminium–Chromoxydpräparaten, die bei der Herstellung bedeutend größere Schwierigkeiten boten.

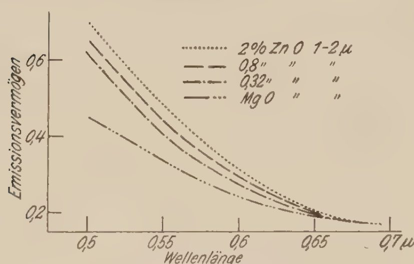


Fig. 12. Die spektrale Verteilung des Emissionsvermögens der MgO–ZnO-Mischungen bei 1500° abs.

c) *Magnesium–Zinkoxyd.* Die Magnesium–Zinkoxydmischungen sahen weiß aus. Es zeigte sich auch hier beim Erhitzen auf dem Nernststift eine Gelbfärbung, deren Intensität von dem beigemengten Zinkoxyd abhing. Beim Erkalten verschwand die gelbe Farbe, so daß die Präparate bei Zimmertemperatur wieder die weiße Farbe annahmen.

E. Temperatur- und Strahlungsmessungen an durchsichtigen Einkristallen (weißer Saphir und Rubin)

a) *Die Erhitzungsmethode.* Zum Schluß der Untersuchungen wurden Strahlungsmessungen an durchsichtigen, klaren Einkristallen vorgenommen, und zwar geschah dies aus zweierlei Gründen. Einerseits um die Brauchbarkeit der „Fleckmethode", d. h. die bei den früheren Messungen benutzte Temperaturbestimmung mit Hilfe eines aufgetragenen Fleckes aus Nernstmasse an *durchsichtigen* Körpern zu prüfen, und andererseits, um die erhaltenen Resultate bei der Diskussion der Korngrößenfrage verwenden zu können. Die zur Verfügung stehenden Steine (weißer Saphir und Rubin) waren zu Parallelepipeden (die Kantenlängen waren verschieden) gleicher Größe geschliffen und wurden in kleinen Öfchen elektrisch mittels einer Platinumwicklung geheizt.[1]) Die äußere Umhüllung des Öfchens bildete ein Ring aus Magnesolit, der einen Schlitz von 1 mm

1) Die hier beschriebenen Öfchen wurden nach einem Vorschlag von G. Liebmann angefertigt und stellen eine Abänderung der seinerzeit von F. Henning angegebenen Heizmethode dar.

Breite zwecks Durchführung des Platinheizbleches trug. Der Raum zwischen diesem Ring und dem Platinblech war mit einem schlecht wärmeleitenden Material ausgefüllt, um die Wärmeverluste möglichst gering zu halten. In der Fig. 13 ist die Heizvorrichtung etwa im Verhältnis 2 : 3 verkleinert abgebildet. Um bei den Emissionsmessungen keinen Beitrag von der Strahlung des glühenden Platins zu erhalten, wurde auf genaue Planparallelität und Rechtwinkligkeit der Flächen geachtet.

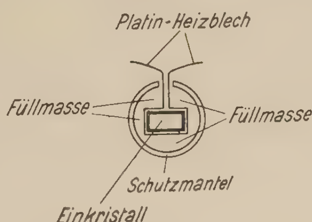


Fig. 13. Einkristall-Heizvorrichtung

b) *Die Temperaturmessung.* Die Steine wurden nacheinander in drei Öfchen gebracht, die für die optischen Beobachtungen in den drei verschiedenen Richtungen, entsprechend den verschiedenen Dicken des Parallelepipeds, dienten. Nachdem mehrere „Nernstflecke" auf die Beobachtungsfläche aufgetragen waren, wurde die schwarze Temperatur der „Nernstflecke" und die ihrer Umgebungen pyrometrisch bestimmt, woraus sich leicht die wahre Temperatur und das Emissionsvermögen des Kristalls in der jeweiligen Lage berechnen ließ.

c) *Die Strahlungsmessungen.* In Fig. 14 sind die Werte des Emissionsvermögens (für $\lambda = 0{,}665\ \mu$) in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Es zeigt sich also, daß das Emissionsvermögen im Roten beim Rubin mit steigender Temperatur sehr stark wächst, und beim weißen Saphir nur einen geringen, in dem beobachteten Temperaturintervall konstanten, für alle Schichtdicken gleichen Wert annimmt.

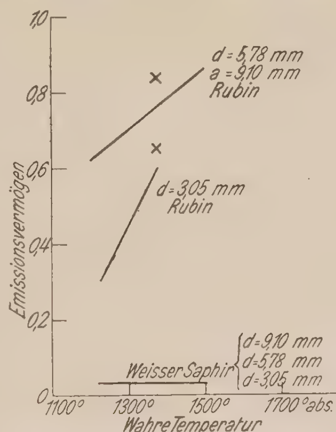


Fig. 14. Das Emissionsvermögen des Rubins und weißen Saphirs für $\lambda = 0{,}665\ \mu$ bei verschiedenen Schichtdicken

Es sei noch erwähnt, daß die für den Rubin charakteristische rote Farbe (bei Zimmertemperatur) mit zunehmender Temperatur immer dunkler und der Rubin selbst immer un-

durchsichtiger wurde. Unter Zugrundelegung der Beziehung: $A + D + R = 1$ (A = Absorptionsvermögen, D = Durchlässigkeit, R = Reflexionsvermögen) und des Kirchhoffschen Gesetzes kann man schon aus dieser Beobachtung allein folgern, daß das Abnehmen der Durchlässigkeit und des Reflexionsvermögens im Roten mit steigender Temperatur ein Wachsen des Absorptionsvermögens und somit des Emissionsvermögens bedeutet. Im übrigen hatten Henning und Heuse[1]) bereits festgestellt, daß sich das Emissionsmaximum, das für Zimmertemperatur bei 0,54 μ liegt, mit wachsender Temperatur nach dem Langwelligen verschiebt. Inwieweit die dort gefundenen Werte (in Fig. 14 durch $\times$ dargestellt) von den vorliegenden abweichen, muß dahingestellt bleiben, da weder die Schichtdicke und Wellenlänge genau übereinstimmten, noch die chemische Zusammensetzung der Kristalle bekannt war.

Beim weißen Saphir wurde außerdem das Emissionsvermögen im Blauen mittels eines Schottschen Farbglases bestimmt; dieses ließ sich auf analoge Weise unter Benutzung der Wolframemissionswerte leicht berechnen. Es ergab sich für $\lambda = 0{,}47\ \mu$ derselbe Wert wie im Roten ($\lambda = 0{,}665\ \mu$), nämlich: 3 $^0/_0$, ebenfalls im untersuchten Temperaturintervall konstant und für die drei Schichtdicken gleich.

F. Diskussion der Ergebnisse

Die Fig. 1, 3, 4 und 7 stellen das Emissionsvermögen der untersuchten Oxyde und Oxydgemische für rotes Licht ($\lambda = 0{,}655\ \mu$) in Abhängigkeit von der wahren Temperatur und Korngröße dar; dieses wächst bei allen (außer Chromoxyd) mit steigender Temperatur. Die Kurven 1 und 2 der Fig. 1 zeigen die Ergebnisse von Zirkonoxyd mit den Korngrößen 2—4 μ und $^1/_2$—1 μ. Sie lassen erkennen, daß außerdem das Emissionsvermögen in dem untersuchten Korngrößenbereich mit kleiner werdender Korngröße sinkt. Die Kurven 3, 4 und 5 (Fig. 1) stellen das Emissionsvermögen von Neodymoxyd, Ceroxyd und Zinnoxyd für rotes Licht dar. Ferner wurden nochmals Messungen an den für die später zu betrachtenden Gemische wichtigen Oxyden (Thoroxyd, Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd und Chromoxyd) vorgenommen, wobei diese sämtlich aus den zugehörigen Nitraten durch Verglühen gewonnen waren. Die Annahme, daß vielleicht die Strahlungseigenschaften wegen des verschiedenen Herstellungsverfahrens nicht mit den Liebmannschen Ergebnissen übereinstimmten,

1) F. Henning u. W. Heuse, Ztschr. f. Phys. **20**. S. 132. 1923.

bestätigte sich nicht (außer bei Thoroxyd).[1]) An den Präparaten aus reinem Ceroxyd wurden außerdem Messungen des Emissionsvermögens im Roten nach der Reflexionsmethode ausgeführt. Es ergab sich, daß die hiernach gefundenen Werte mit denen nach der „Fleckmethode“ gemessenen innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmten.

Bei den Aluminium–Chromoxydmischungen (Fig. 3 und 4) verursacht schon ein geringer Zusatz von Chromoxyd ein erhebliches Anwachsen des Emissionsvermögens im Roten, das nicht mit der beigemengten Chromoxydmenge in linearem, sondern in logarithmischem Zusammenhang steht. Fig. 15,

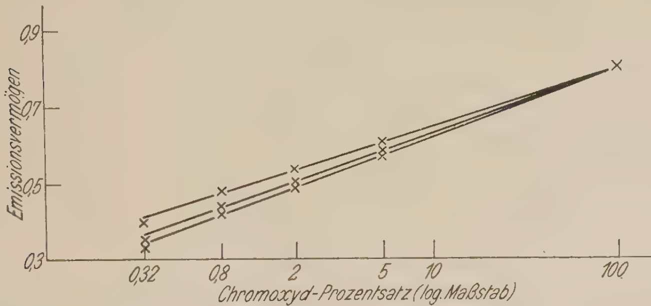


Fig. 15. Zusammenhang zwischen dem Emissionsvermögen im Roten und dem Chromoxyd-Prozentsatz der Al_2O_3–Cr_2O_3-Mischungen

in der als Ordinate das Emissionsvermögen im Roten und als Abszisse der Chromoxydprozentsatz in logarithmischen Einheiten aufgetragen ist, zeigt, daß sich für konstante Temperaturen Gerade ergeben. Das trifft natürlich nur zu für die Prozentsätze, die genügend weit von Null, d. h. von reinem Aluminiumoxyd entfernt sind, da ja $\log 0 = -\infty$ ist.

Man kann also hier den Ansatz machen: $E = B \log P + C$, worin E das Emissionsvermögen im Roten, P den Chromoxydprozentsatz und B und C Konstante bedeuten. Führt man die Rechnung durch, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Für die Konstanten B und C erhält man die Werte: $B = 0{,}20$ und $C = 0{,}44$.

Was den Einfluß der Korngröße auf die Strahlungseigenschaften anbetrifft, so liegt hier dasselbe Ergebnis vor wie bei den reinen Oxyden. Die 99,2 % Al_2O_3 + 0,8 % Cr_2O_3-Mischungen

---

1) Die von G. Liebmann für Thoroxyd gefundenen Werte liegen etwas höher als die oben angegebenen. Inwieweit hier Korngrößenunterschiede die Ursache der Abweichung sind, muß dahingestellt bleiben, da G. Liebmann ebenfalls 1—3 μ im Mittel angibt.

wurden daraufhin näher studiert, und es zeigte sich auch hier, daß mit abnehmender Korngröße das Emissionsvermögen abnimmt.

Bei den Thor–Ceroxydmischungen bewirken auch schon geringe Zusätze von Ceroxyd eine erhebliche Änderung des Emissionsvermögens. Im Gegensatz zu den Al_2O_3–Cr_2O_3-Mischungen ist bei diesen für konstante Temperaturen keine logarithmische Abhängigkeit des Emissionsvermögens von dem beigemengten Ceroxydprozentsatz vorhanden.

Um bei den Oxydgemischen den Einfluß der Temperatur und des Prozentgehaltes klarer erkennen zu können, wurden die spektralphotometrischen Messungen bei mehreren verschiedenen Temperaturen ausgeführt, nämlich bei 1400, 1600 und 1800^0 abs. Höhere Temperaturen konnten nicht erreicht werden, da sich dann große Risse an der Oberfläche der Präparate bildeten, und dadurch die Ergebnisse wegen der auftretenden Durchstrahlung des Nernststiftes unbrauchbar wurden. Bei niedrigeren Temperaturen waren in den meisten Fällen die ins Spektralphotometer gelangenden Intensitäten zu gering, um genaue Messungen vornehmen zu können.

Das Emissionsvermögen des Zirkonoxyds im Sichtbaren Fig. 2 (2—4 μ) steigt nach dem Kurzwelligen hin an und scheint dort ein Maximum zu haben. Was den Einfluß der Korngröße in den verschiedenen Spektralgebieten betrifft, so ist zu sagen, daß das hohe Emissionsvermögen im blauen Gebiet durch Abnahme der Korngröße weit mehr erniedrigt wird als das niedrige Emissionsvermögen im roten Gebiet. Bildet man das Verhältnis $\frac{\text{Emissionsvermögen}_{\text{Grobes Korn}}}{\text{Emissionsvermögen}_{\text{Feines Korn}}}$, so ist dieses im Blauen größer als im Roten. Man hat aus dem Verlauf der Kurven den Eindruck, daß sich das Emissionsvermögen mit sinkender Korngröße nicht dem Wert Null, sondern einem von Null verschiedenen Werte nähert. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu der von F. Skaupy und G. Liebmann gegebenen Kurve[1]), allerdings nur dann, wenn man den Sitz der Absorption im Kristalliten selbst annimmt. Vielleicht ist die Abweichung im Sinne der Skaupyschen Annahme einer Korngrenzenstrahlung erklärbar.

Trotzdem der Nernststift und somit das Zirkonoxyd in verschiedenen Gebieten der Physik eine ziemlich wichtige Rolle spielt, liegen recht wenig Arbeiten über Spektralmessungen

---

1) F. Skaupy u. G. Liebmann, Phys. Ztschr. **31**. S. 373. 1930, Fig. 1; Ztschr. f. Elektrochem. **9**. 784. 1930, Fig. 1.

vor. Pirani[1]) erhält für das Emissionsvermögen des Zirkonoxyds im Roten zwischen 1070 und 1570° abs. 6—10 %, also einen etwas niedrigeren Wert als den oben angegebenen. Inwieweit Korngrößenunterschiede die Strahlungsintensitäten beeinflussen, kann nicht gesagt werden, da Pirani hierüber keine Angaben macht. Der von Forsythe[2]) angegebene Wert von 16 % würde mit vorliegendem gut übereinstimmen.

Bei Ceroxyd (Fig. 8) verflacht sich das bei niedrigen Temperaturen im Violetten gelegene Maximum und verschiebt sich nach dem Langwelligen. Zu einem ähnlichen Resultat sind auch Schaum und Wüstenfeld[3]) bei ihren Messungen gekommen.

Eine Übersicht über die spektrale Emission der Aluminium—Chromoxydmischungen bei 1600° abs. wahrer Temperatur gibt Fig. 5.

Während im Langwelligen schon wenige Prozent Chromoxydbeimengung eine Steigerung des Emissionsvermögens hervorrufen, bewirken diese im Kurzwelligen ein Sinken. Besonders zu beachten ist wohl hierbei, daß das Emissionsvermögen von Aluminiumoxyd, das im Violetten nahezu gleich 1 ist, durch eine geringe Chromoxydbeimischung auf fast die Hälfte seines Wertes herabgedrückt wird. So bewirkt z. B. ein Chromoxydzusatz von 5 % ein Sinken des Emissionsvermögens im Violetten von 92 % bei reinem Aluminiumoxyd auf 53 %. Während der Anstieg des Emissionsvermögens im Roten durch Zusatz von Chromoxyd sich leicht auf die Strahlungseigenschaften des letzteren zurückführen läßt, ist die Abnahme des Emissionsvermögens im Blauen bei demselben Chromzusatz sehr schwer zu erklären, da doch der größte Teil des Aluminiumoxyds noch vorhanden ist und demnach die ihm zukommende Emission ausüben müßte. Ferner rückt die bei geringen Chromoxydzusätzen im Grünen vorhandene Bande mit wachsendem Chromgehalt scheinbar ins Rote. Da sich die Strahlungseigenschaften in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ganz gesetzmäßig ändern und stets in derselben Richtung, kann man wohl kaum auf Strukturänderungen schließen. Um die Mischkristallbildung röntgenographisch zu klären, standen leider keine Mittel zur Verfügung. Die Werte des Emissionsvermögens, die sich bei 1400 und 1800° abs. ergaben, sind in der folgenden Tabelle zusammen-

---

1) M. Pirani, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**. S. 19. 1911.

2) W. E. Forsythe, Phys. Rev. **20**. S. 101. 1922; **25**. S. 252. 1925; Journ. Opt. Soc. Amer. **16**. S. 307. 1928.

3) K. Schaum u. H. Wüstenfeld, Ztschr. f. wiss. Photogr. **10**. S. 212. 1911/12.

gestellt; die graphische Darstellung ergibt, daß die das Emissionsvermögen der Al_2O_3–Cr_2O_3-Mischungen bei 1400 und 1800° abs. Kurven dieselben Formen haben wie die entsprechenden bei 1600° abs.

λ in μ	99,68 % Al_2O_3 + 0,32 % Cr_2O_3		99,2 % Al_2O_3 + 0,8 % Cr_2O_3		98 % Al_2O_3 + 2 % Cr_2O_3		95 % Al_2O_3 + 5 % Cr_2O_3	
	1400° abs.	1800° abs.	1400° abs.	1800° abs.	1400° abs.	1800° abs.	1400° abs.	1800° abs.
0,750	—	(0,37)	—	(0,42)	—	0,51	—	0,63
0,725	—	0,38	—	0,43	—	0,52	—	0,63
0,700	0,29	0,39	0,40	0,46	0,47	0,53	0,57	0,63
0,675	0,32	0,40	0,42	0,49	0,48	0,56	0,57	0,63
0,665	0,34	0,42	0,43	0,51	0,49	0,58	0,56	0,63
0,650	0,36	0,45	0,45	0,53	0,50	0,58	0,55	0,62
0,625	0,42	0,51	0,49	0,58	0,51	0,61	0,52	0,59
0,600	0,49	0,60	0,52	0,61	0,50	0,59	0,50	0,56
0,575	0,54	0,63	0.52	0,61	0,48	0,58	0,47	0,54
0,550	0,52	0,59	0,50	0,58	0,46	0,57	0,46	0,53
0,525	0,56	0,65	0,50	0,58	0,45	0,56	0,44	0,52
0,500	0,63	0,73	0,54	0,63	0,47	0,59	0,44	0,52
0,475	(0,72)	0,80	(0,61)	0,70	(0,50)	0,64	(0,46)	0,54
0,450	—	(0,84)	—	(0,78)	—	(0,71)	—	0,57
0,425	—	(0,86)	—	(0,80)	—	(0,76)	—	(0,61)

Fig. 6 zeigt das spektrale Emissionsvermögen der Mischung 99,2 % Aluminiumoxyd + 0,8 % Chromoxyd in Abhängigkeit von der Korngröße. Ebenso wie bei den ungefärbten Oxyden sinkt bei derselben Temperatur mit kleiner werdender Korngröße die Strahlung nach dem Violetten hin mehr als im Roten, entsprechend einer scheinbaren Verschiebung der im Gelben liegenden Bande nach dem Roten. Während bei der Korngröße 2—4 μ das Emissionsvermögen von 0,4 im Roten auf 0,75 im Violetten, also beinahe auf den doppelten Betrag, ansteigt, nimmt es bei der Korngröße ½—1 μ im Violetten fast denselben Wert an wie im Roten (0,35 im Roten, 0,39 im Violetten). Da bei den übrigen Aluminium–Chromoxydmischungen die Korngröße durchschnittlich 2—4 μ betrug, darf man wohl annehmen, daß die Verringerung der Korngröße hier zu denselben Resultaten geführt hätte.

Es sei hierbei an eine Arbeit von F. Skaupy und G. Liebmann[1]) erinnert, in der der Einfluß der Korngröße auf die Strahlungseigenschaften einer ausführlichen Diskussion unterzogen ist. Obige Messungen an den 99,2 % Aluminium +

1) F. Skaupy u. G. Liebmann, a. a. O.

0,8 % Chromoxydmischungen (die ein Sinken des Emissionsvermögens im Roten mit kleiner werdender Korngröße zeigen) sind insofern eine Ergänzung für die dort aufgestellten (zunächst nur für weiße Oxyde fundamentierten) Gesetzmäßigkeiten, als diese auch auf Oxydmischungen (mit gefärbten Oxyden) ausgedehnt werden können. Ferner läßt sich im Vergleich von den 98 % Aluminiumoxyd + 2 % Chromoxydpräparaten zum Einkristall (von der den Präparaten entsprechenden Schichtdicke von 1 mm) sagen, daß die dort angegebene Kurve[1]) durch vorliegende Untersuchung bestätigt wird. Der Rubin von 1 mm Dicke würde (wenn man auf diese Schichtdicke extrapoliert) nach obigen Messungen [und wenn man die von Henning und Heuse[2]) berücksichtigt] ein Emissionsvermögen von 30—35 % bei 1373° abs. besitzen, das der keramischen Körper bei derselben Temperatur 48 %. Vom Einkristall ausgehend erhöht sich also zunächst das Emissionsvermögen bis zu einer gewissen Korngröße (2—4 μ), um dann mit kleiner werdender Korngröße abzunehmen. Wie weit die Strahlung durch Verfeinerung der Körner unterhalb $^1/_2$—1 μ herabsinkt, läßt sich nach vorliegenden Untersuchungen noch nicht sagen.

Das spektrale Emissionsvermögen der Thor–Ceroxydmischungen bei den Temperaturen 1400, 1600 und 1800° abs. ist in den Fig. 9, 10 und 11 dargestellt. Ein geringer Zusatz von Ceroxyd bewirkt also bei allen drei untersuchten Temperaturen einen starken Anstieg des Emissionsvermögens, insbesondere im Kurzwelligen. Bei der 2 %igen Cer-Beimischung liegt scheinbar die größte Selektivität im Sichtbaren. Inwieweit nun tatsächlich die 2 %ige Mischung das größte und am weitesten im Sichtbaren gelegene Maximum darstellt, muß dahingestellt bleiben, da es ja möglich ist, daß eine andere Mischung zwischen 1,4 und 5 % noch günstigere Resultate liefert. Jedenfalls scheint aber die 2 %ige Mischung eine Sonderstellung einzunehmen, wie dies auch aus den Messungen über die Gesamtstrahlung von G. Liebmann[3]) hervorgeht. Vielleicht läßt sich hierüber etwas genaueres sagen, wenn die Ultrarotmessungen, die zur Zeit von G. Ritzow an denselben Präparaten ausgeführt werden, zum Abschluß gekommen sind. Nimmt der Cerprozentsatz weiter zu, so verringert sich das Emissionsvermögen im Violetten, während es im Roten weiter wächst. Bei geringem Cerzusatz rückt das Maximum zunächst

1) F. Skaupy u. G. Liebmann, Phys. Ztschr. **31**. S. 373. 1930, Fig. 1.
2) F. Henning u. W. Heuse, a. a. O.
3) G. Liebmann, Ztschr. f. Phys. **71**. S. 416. 1931.

mit wachsender Temperatur ins Kurzwellige, um scheinbar bei einem gewissen Prozentsatz, der ziemlich hoch liegen muß, konstant zu bleiben und dann mit weiter zunehmendem Cerprozentsatz dem Langwelligen zuzustreben.

Was den Einfluß der Korngröße auf die Strahlungseigenschaften anbetrifft, so zeigte auch die 5 $^0/_0$ige Thor-Ceroxydmischung, die daraufhin näher studiert wurde, dieselben Resultate, die von den weißen Oxyden her schon bekannt sind. Die an den verschiedenen Korngrößen 1—3, 5—10 und 8—20 μ ausgeführten Messungen ergaben im gesamten sichtbaren Spektrum übereinstimmende Werte des Emissionsvermögens. Eine Änderung der Strahlung durch Kornverfeinerung scheint also auch hier erst unterhalb 1 μ einzutreten.

Spektralphotometrische Messungen im Sichtbaren von Thor-Ceroxydmischungen in kompakter Form liegen nur wenig vor; außerdem sind sie recht unvollständig. Die Resultate von Podszus[1]), Schaum und Wüstenfeld[2]), Phillips[3]) und Coblentz[4]) sind nur qualitativer Art, da bei allen die Angabe der wahren Temperatur fehlt. Ausführlichere Ergebnisse liegen vor von Ives, Kingsburry und Karrer[5]), die sich aber nur auf Glühstrümpfe aus den betreffenden Oxyden und Oxydgemischen unter Verwendung von Gasheizung beziehen, und nur für ihre Brenntemperaturen gelten (1500—1960^0 abs., je nach dem Cerzusatz verschieden). Jedenfalls wurde auch dort bei den Thor–Ceroxydmischungen ein Anstieg des Emissionsvermögens nach dem Blauen hin gefunden, was mit den vorliegenden Ergebnissen übereinstimmt. Die Untersuchungen von Rubens[6]) an Auerstrümpfen verschiedener Zusammensetzung ergeben ebenfalls einen Anstieg nach dem Kurzwelligen zu.

Fig. 16, in der als Abszisse (in einem geeigneten Maßstab) der Cerprozentsatz und als Ordinate das Emissionsvermögen aufgetragen sind, stellt Linien konstanter Temperatur (1600^0 abs.) und konstanter Wellenlänge dar. Ein Vergleich dieser Figur mit der entsprechenden von Ives, Kingsburry und Karrer zeigt, daß auch an den Thor–Cermischungen in Skelettform die Strahlung schon bei geringen Ceroxydzusätzen stark an-

---

1) F. Podszus, Ztschr. f. Phys. **18**. S. 212. 1923.

2) K. Schaum u. H. Wüstenfeld, a. a. O.

3) M. L. Phillips, Phys. Rev. **32**. S. 832. 1928.

4) W. Coblentz, Publ. Carnegie Inst. Wash. 1908. S. 97; Bull. Bur. Stand. **4**. S. 533. 1908; **5**. S. 159. 1908; **7**. S. 243. 1911; Jahrbuch der Radioaktivität **7**. S. 123. 1910.

5) H. E. Ives, E. K. Kingsburry u. K. Karrer, Journ. Frankl. Inst. **186**. S. 401 u. 624. 1918.

6) H. Rubens, Ann. d. Phys. **18**. S. 725. 1905; **20**. S. 593. 1906.

steigt. Die günstige Lage des Emissionsmaximums im Sichtbaren, vereint mit einer geringen Ultrarotstrahlung, ist ja auch die Ursache der Ökonomie des Auerlichtes.

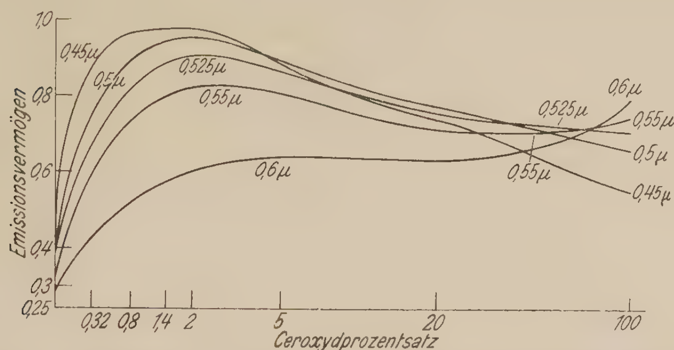


Fig. 16. Zusammenhang zwischen dem spektralen Emissionsvermögen und dem Ceroxydprozentsatz der Thor–Ceroxydmischungen

Als drittes Oxydgemisch wurde Magnesiumoxyd–Zinkoxyd untersucht. Da aus Messungen von Schaum und Wüstenfeld[1]) bekannt ist, daß mit steigender Temperatur die Absorptionsbande aus dem Ultravioletten ins Sichtbare rückt, könnte man erwarten, daß durch Zusatz zu einem geeigneten Oxyd günstige Strahlungsverhältnisse im Sichtbaren eintreten. Die Ergebnisse, die durch eine Beimischung von 0,32, 0,8 und 2 $^0/_0$ Zinkoxyd zu Magnesiumoxyd erhalten wurden, sind in Fig. 12 aufgezeichnet. Tatsächlich ergibt sich durch den Zinkoxydzusatz eine Erhöhung des Emissionsvermögens nach dem Kurzwelligen zu gegenüber reinem Magnesiumoxyd. Die Messungen konnten nur bei 1500° abs. wahrer Temperatur ausgeführt werden, da bei höheren Temperaturen die Präparate unbrauchbar wurden (es trat Verdampfen der inneren Oxydschichten und starke Rißbildung auf). Ebenfalls machte ein größerer Zinkoxydzusatz die Präparate für genaue Messungen zu rissig. Inwieweit sich durch Temperaturerhöhung und größere Zinkoxydbeimengung eine Verschiebung der Absorptionsbande ins Sichtbare erreichen läßt, kann daher noch nicht gesagt werden.

Zusammenfassung

1. Es wurden zum erstenmal Messungen des Emissionsvermögens an Oxydgemischen (in kompakter Form) bei exakter Temperaturbestimmung ausgeführt.

2. Das Emissionsvermögen der untersuchten Oxyde und

1) K. Schaum u. H. Wüstenfeld, a. a. O.

Oxydgemische wurde in Abhängigkeit von der Temperatur, Korngröße, Zusammensetzung und Wellenlänge im sichtbaren Teil des Spektrums bestimmt.

3. Sowohl bei den reinen Oxyden wie bei den Oxydgemischen trat mit Abnahme der Korngröße (etwa von 1 μ ab) eine Verringerung des Emissionsvermögens ein.

4. Bei allen untersuchten Oxyden und Oxydgemischen (außer Chromoxyd) stieg das Emissionsvermögen mit zunehmender Temperatur im Roten. Zwischen dem Emissionsvermögen der Aluminium–Chromoxydmischungen und dem Chromoxydgehalt ergab sich im Roten ein logarithmischer Zusammenhang; bei den Thor–Ceroxydmischungen war dieser Zusammenhang nicht vorhanden. Im Violetten wurde bei den Aluminium–Chromoxydmischungen das Emissionsvermögen überraschenderweise schon durch wenige Prozent Chromoxyd auf die Hälfte herabgedrückt gegenüber reinem Aluminiumoxyd. Die Thor–Ceroxydmischungen mit geringem Cergehalt strahlten im Kurzwelligen schwarz; bei den Thor–Ceroxydmischungen, die einen größeren Ceroxydzusatz enthielten, nahm das Emissionsvermögen im Violetten wieder ab.

5. Es wurde die „Fleckmethode" zur Temperaturbestimmung auf durchsichtige Einkristalle (weißer Saphir und Rubin) mit Erfolg angewandt. Das Emissionsvermögen des Rubins nahm mit wachsender Temperatur im Roten stark zu; das des weißen Saphirs nahm innerhalb des untersuchten Temperaturintervalls einen niedrigen von der Temperatur unabhängigen Wert an, der im Blauen und Roten derselbe war. Da er sich von der Schichtdicke unabhängig erwies, scheint es, daß die ihm entsprechende Strahlung nicht vom Kristall, sondern vom Platinheizband stammt. Demnach strahlt der durchsichtige Saphir bei den angewandten Temperaturen im Sichtbaren gar nicht.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Hrn. Dr. F. Skaupy möchte ich für die Anregung und die dauernde Förderung dieser Arbeit meinen aufrichtigsten Dank aussprechen. Ferner bin ich Hrn. Dr. G. Liebmann für die stets gern gewährten Ratschläge und Auskünfte zu großem Dank verpflichtet. Auch möchte ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Bereitstellung der Apparatur und der für die Untersuchungen nötigen Mittel danken.

Lebenslauf

Ich, Herbert Hoppe, wurde am 9. April 1908 als Sohn des Kaufmanns Paul Julius Hoppe in Berlin geboren. Vom 6. bis 18. Lebensjahre besuchte ich das Königstädtische Realgymnasium zu Berlin und verließ diese Anstalt im Jahre 1926 nach bestandener Reifeprüfung, um mich dem physikalisch-mathematischen Studium zu widmen.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Bätzner, Bieberbach, Czerny, Feigl, Hammerstein, Hettner, Hirn, Hopf, Köhler, Liebert, Löwner, Mallwitz, v. Mises, Nernst, Planck, Pollaczek, Pringsheim, Rieffert, Schlenk, Erhard Schmidt, Ferdinand-Jakob Schmidt, Schrödinger, Schur, Skaupy, v. Socher, Sommer, Spranger, Stumpf, Wehnelt.

Ihnen allen schulde ich großen Dank.